

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

BEST AVAILABLE COPY

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 2/34, 10/02, 4/24, 4/02, C08J 5/18		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/29736
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	17. Juni 1999 (17.06.99)
(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/EP98/07638		
(22) Internationales Anmeldedatum:	26. November 1998 (26.11.98)		
(30) Prioritätsdaten:	197 54 380.4 9. Dezember 1997 (09.12.97) DE		
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):	BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).		
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):	BAUER, Peter [DE/DE]; Erich-Kästner-Strasse 13, D-67071 Ludwigshafen (DE). LANGE, Armin [DE/DE]; Furtwänglerstrasse 7, D-69121 Heidelberg (DE). KARER, Rainer [DE/DE]; Marienburger Strasse 8, D-67659 Kaiserslautern (DE). ROSENDORFER, Philipp [DE/DE]; Karolinenstrasse 50, D-67434 Neustadt (DE). HECKER, Manfred [DE/DE]; Dreischlaegerstrasse 30, D-53577 Neustadt (DE). SCHWEIER, Günther [DE/DE]; Friedrich-Pietzsch-Strasse 14, D-67159 Friedelsheim (DE). MICKLITZ, Wolfgang [DE/DE]; Maconring 22, D-67434 Neustadt (DE). EVERTZ, Kaspar [DE/DE]; Stettiner Strasse 13, D-67105 Schifferstadt (DE).		
(74) Gemeinsamer Vertreter:	BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		
(81) Bestimmungsstaaten:	AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).		
Veröffentlicht		Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: GAS PHASE FLUIDIZED BED METHOD AND ETHYLENE HOMO- AND COPOLYMERS OBTAINED USING SAID METHOD			
(54) Bezeichnung: GASPHASENWIRBELSCHICHTVERFAHREN UND DANACH ERHÄLTICHE ETHYLENHOMO- UND -COPOLYMERE			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to a continuous gas phase fluidization method for producing ethylene homopolymerisates and copolymerisates with a density (d) of 0.87 to 0.97 g/cm³. According to said method, ethylene or mixtures of ethylene and C₃- to C₈-α-monoolefins are (co)polymerised in the polymerisation zone of a gas phase fluidized bed reactor at pressures of 1 to 100 bar and at temperatures of 30 to 125 °C in the gas phase in an intermixed bed of fine particulate polymerisate in the presence of a supported chromium catalyst. The polymerisation heat produced is evacuated by cooling the reactor gas, said reactor gas being guided in a closed circuit, and the resulting (co)polymerisate is transferred out of the gas phase fluidized bed reactor. In order to produce a (co)polymerisate of a pre-selected density (d), the (co)polymerisation is carried out at a temperature within a range limited by an upper envelope of equation (I) and a lower envelope of equation (II), the variables in said equations having the following meanings: T_H = the highest reaction temperature in °C; T_N = the lowest reaction temperature in °C; and d' = the numerical value of the density (d) of the (co)polymerisate to be produced.</p>			
$T_H = 171 + \frac{6d'}{0,84 - d'} \quad (I)$			
$T_N = 173 + \frac{7,3d'}{0,837 - d'} \quad (II)$			

(57) Zusammenfassung

Kontinuierliches Gasphasenwirbelschichtverfahren zur Herstellung von Ethylenhomopolymerisaten und -copolymerisaten einer Dichte (d) von 0,87 bis 0,97 g/cm³, bei welchem man Ethylen oder Gemische aus Ethylen und C₃- bis C₈- α -Monoolefinen in der Polymerisationszone eines Gasphasenwirbelschichtreaktors bei Drücken von 1 bis 100 bar und Temperaturen von 30 bis 125 °C in der Gasphase in einem durchmischten Schüttgutbett aus kleinteiligem Polymerisat in Anwesenheit eines geträgerten Chromkatalysators (co)polymerisiert, die hierbei entstehende Polymerisationswärme durch Kühlung des im Kreis geführten Reaktorgases abführt und das resultierende (Co)Polymerisat aus dem Gasphasenwirbelschichtreaktor ausschleust, wobei man zur Herstellung eines (Co)Polymerisats einer vorgewählten Dichte (d) die (Co)Polymerisation bei einer Temperatur durchführt, welche in einem Bereich liegt, der von einer oberen Umhüllenden der Gleichung (I) und einer unteren Umhüllenden der Gleichung (II), worin die Variablen die folgende Bedeutung haben: T_H höchste Reaktionstemperatur in °C; T_N niedrigste Reaktionstemperatur in °C; d' Zahlenwert der Dichte (d) des herzustellenden (Co)Polymerisats; begrenzt wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Gasphasenwirbelschichtverfahren und danach erhältliche Ethylen-homo- und -copolymere

5 Beschreibung

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein kontinuierliches Gasphasenwirbelschichtverfahren zur Herstellung von Ethylenhomo-polymerisaten und -copolymerisaten einer Dichte d von 0,87 bis 10 0,97 g/cm³, bei welchem man Ethylen oder Gemische aus Ethylen und C₃- bis C₈- α -Monoolefinen in der Polymerisationszone eines Gasphasenwirbelschichtreaktors bei Drücken von 1 bis 100 bar und Temperaturen von 30 bis 125°C in der Gasphase in einem durchmischten Schüttgutbett aus kleinteiligem Polymerisat in Anwesenheit eines 15 geträgerten Chromkatalysators (co)polymerisiert, die hierbei entstehende Polymerisationswärme durch Kühlung des im Kreis geführten Reaktorgases abführt und das resultierende (Co)Polymerisat aus dem Gasphasenwirbelschichtreaktor ausschleust.
- 20 Weiterhin sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung Ethylenhomo- und -copolymerisate erhältlich nach diesem Verfahren, die Verwendung solcher Ethylencopolymerisate zur Herstellung von Folien sowie Folien, die unter Verwendung dieser Ethylencopolymerisate hergestellt wurden.
- 25 Die Eigenschaften von Ethylenhomo- und -copolymeren hinsichtlich ihrer Verarbeitbarkeit und mechanischen Stabilität hängen im wesentlichen von ihrer Dichte, ihrer mittleren Molmasse, ihrer Molmassenverteilung, der Art des Comonomeren und der Verteilung des 30 Comonomers über die Molmasse ab. Diese Eigenschaften hängen in komplexer Weise mit den Herstellbedingungen der Homo- und Copolymere zusammen und lassen sich sowohl durch physikalische Verfahrensparameter wie Druck und Temperatur als auch durch die Wahl bestimmter Katalysatoren beeinflussen.
- 35 Ein für die Verarbeitbarkeit von Ethylenhomo- und Copolymeren besonders wichtiger Parameter ist die Schmelzflußrate. Neben der Art und Verteilung des Comonomeren hängt die Schmelzflußrate vor allem von der mittleren Molmasse des Polymeren ab.
- 40 Verfahren zur Herstellung von Ethylencopolymeren in Gasphasenwirbelschichten unter Einsatz von geträgerten Chromkatalysatoren sind beispielsweise aus EP-A1-0175532 und EP-A1-0475603 bekannt. Um Verklebungen von Polymerisatteilchen zu vermeiden, werden 45 diese Polymerisationsverfahren, je nach Dichte und damit Erweichungstemperatur des Polymerisats, bei unterschiedlichen Tempera-

turen, immer jedoch weit unterhalb der Erweichungstemperatur durchgeführt.

In EP-B-0571826 ist ein kontinuierliches Gasphasenwirbelschicht-
5 verfahren zur Herstellung von Ethylenhomo- und Copolymerisaten
beschrieben, welches bei Temperaturen nur wenig unterhalb der Er-
weichungstemperatur der Polymerisatteilchen durchgeführt wird.
Als Katalysator wird dabei ein titan- und magnesiumhaltiger Zie-
gelkatalysator eingesetzt.

10 Die nach den bekannten Gasphasenwirbelschichtverfahren herge-
stellten Polymerisate lassen hinsichtlich ihrer Verarbeitbarkeit
noch zu wünschen übrig.

15 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein
Verfahren zur Herstellung von Ethylenhomo- und -Copolymerisaten
unter Verwendung eines geträgerten Chromkatalysators zu finden,
welches zu Produkten mit verbesserten Verarbeitungseigenschaften
führt.

20 Demgemäß wurde ein kontinuierliches Gasphasenwirbelschichtverfah-
ren zur Herstellung von Ethylenhomopolymerisaten und -copolymeri-
saten einer Dichte d von 0,87 bis 0,97 g/cm³ gefunden, bei welchem
man Ethylen oder Gemische aus Ethylen und C₃- bis C₈- α -Monoolefi-
25 nen in der Polymerisationszone eines Gasphasenwirbelschichtreak-
tors bei Drücken von 1 bis 100 bar und Temperaturen von 30 bis
125°C in der Gasphase in einem durchmischten Schüttgutbett aus
kleinteiligem Polymerisat in Anwesenheit eines geträgerten Chrom-
katalysators (co)polymerisiert, die hierbei entstehende Polymer-
30 isationswärme durch Kühlung des im Kreis geführten Reaktorgases
abführt und das resultierende (Co)Polymerisat aus dem Gasphasen-
wirbelschichtreaktor ausschleust, welches dadurch gekennzeichnet
ist, daß man zur Herstellung eines (Co)Polymerisats einer vor-
35 durchführt, welche in einem Bereich liegt, der von einer oberen
Umhüllenden der Gleichung I

$$T_H = 171 + \frac{6d'}{0,84 - d'} \quad (I)$$

40

und einer unteren Umhüllenden der Gleichung II

$$T_N = 173 + \frac{7,3d'}{0,837 - d'} \quad (II),$$

45

worin die Variablen die folgende Bedeutung haben:

- T_H höchste Reaktionstemperatur in °C;
 T_N niedrigste Reaktionstemperatur in °C;
5 d' Zahlenwert der Dichte d des herzustellenden (Co)Polymerisats;

begrenzt wird.

Weiterhin wurden neue Ethylenhomo- und -copolymere mit verbesser-
10 ten Eigenschaften gefunden, die nach diesem Verfahren erhältlich
sind, die Verwendung solcher Ethylencopolymerisate zur Herstel-
lung von Folien sowie Folien, die unter Verwendung dieser
Ethylencopolymerisate hergestellt werden, gefunden.

- 15 Ein wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahren ist die
Kombination der hohen Polymerisationstemperatur mit einem spe-
ziellen Katalysator, nämlich einem geträgerten Chromkatalysator.
Beide Faktoren haben bekannterweise einen Einfluß auf die Eigen-
schaften der herzustellenden Polymerisate. So begünstigen hohe
20 Reaktortemperaturen die Kettenabbruchsreaktion gegenüber dem Ket-
tenwachstum. Je höher die Reaktortemperatur ist, desto niedriger
ist die mittlere Molmasse M_w und desto höher ist konsequenterweise
die Schmelzfließrate. Allerdings sind bei der Reaktortemperatur
nach oben hin durch die Erweichungstemperatur des gebildeten Po-
25 lymeren Grenzen gesetzt.

Andererseits hat auch der Katalysator einen großen Einfluß auf
die Eigenschaften der herzustellenden Polymerisate. So besteht
bei Chromkatalysatoren eine starke Korrelation zwischen der Trä-
30 gerporosität und der mittleren Molmasse des produzierten Polyme-
ren. Je größer das Porenvolumen des Trägers ist, desto niedriger
ist die mittlere Molmasse M_w und desto höher ist konsequenterweise
die Schmelzfließrate (M-P. McDaniel, J. Polym. Sci., Polym. Chem.
E. 21, 1217 (1983))

- 35 Auch die Temperatur, bei der ein Chromkatalysator aktiviert wird,
beeinflusst die Eigenschaften der Polymerisate. Unterhalb der Sin-
tertemperatur des eingesetzten Trägermaterials gilt folgende Ab-
hängigkeit: Je höher die Aktivierungstemperatur des Chromkataly-
40 sators ist, desto niedriger ist die mittlere Molmasse M_w und desto
höher ist konsequenterweise die Schmelzfließrate des produzierten
Polymeren.

Überraschenderweise wurde nun festgestellt, daß Polymerisate,
45 welche hinsichtlich ihrer Comonomerenzusammensetzung ihrer Dichte
und ihrer Schmelzindexes kaum Unterschiede zu herkömmlichen Poly-
merisaten aufweisen, jedoch bei höherer Temperatur polymerisiert

wurden, unterschiedliches Verarbeitungsverhalten zeigen und in dieser Hinsicht den herkömmlichen Polymerisaten z. T. deutlich überlegen sind.

- 5 Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es wesentlich, daß man zur Herstellung eines (Co)Polymerisats einer vorgewählten Dichte d die (Co)Polymerisation bei einer Temperatur T durchführt, welche in einem Bereich liegt, der von der oberen Umhüllenden der vorstehend aufgeführten Gleichung I und der unteren Umhüllenden der
- 10 vorstehend aufgeführten Gleichung II begrenzt wird. Dies bedeutet, daß Temperaturen T , welche außerhalb dieses Bereichs liegen, bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht angewandt werden dürfen, weil sich ansonsten der Verfahrenserfolg nicht einstellt. Mit anderen Worten, die Gleichungen I und II geben die höchste
- 15 Reaktionstemperatur T_H und die niedrigste Reaktionstemperatur T_N an, bei denen ein (Co)Polymerisat einer bestimmten gewünschten Dichte d mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens gerade noch hergestellt werden kann.
- 20 Das erfindungsgemäße Verfahren wird in einem Gasphasenwirbelschichtreaktor durchgeführt, wie er beispielsweise in der EP-A-0 004 645, der EP-A-0 089 691, der EP-A-0 120 503 oder der EP-A-0 241 947 im Detail beschrieben wird. Im allgemeinen handelt es sich bei dem Gasphasenwirbelschichtreaktor um ein mehr oder
- 25 weniger langes Rohr, welches von im Kreis geführtem Reaktorgas durchströmt wird. Im allgemeinen wird das im Kreis geführte Reaktorgas dem unteren Ende des Gasphasenwirbelschichtreaktors zugeführt und dessen oberes Ende wieder entnommen. Üblicherweise handelt es sich bei dem im Kreis geführten Reaktorgas um eine Mischung aus Ethylen, gewünschtenfalls einem Molekulargewichtsregler wie Wasserstoff und Inertgasen wie Stickstoff und/oder gesättigten Kohlenwasserstoffen wie Ethan, Butan oder Hexan. Außerdem
- 30 kann das Reaktorgas C_3 - bis C_8 - α -Monoolefine wie Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en und Oct-1-en enthalten. Bevorzugt ist ein Verfahren, in welchem Ethylen mit 1-Hexen
- 35 copolymerisiert wird. Die Geschwindigkeit des Reaktorgases, gemessen als Leerrohrgeschwindigkeit, muß ausreichend hoch sein, um zum einen das im Rohr befindliche, als Polymerisationszone dienende, durchmischte Schüttgutbett aus kleinteiligem Polymerisat
- 40 aufzuwirbeln und zum anderen die Polymerisationswärme wirksam abzuführen.

Zur Einstellung gleichbleibender Reaktionsbedingungen können die Bestandteile des Reaktorgases dem Gasphasenwirbelschichtreaktor

45 direkt oder über das im Kreis geführte Reaktorgas zugeführt werden. Im allgemeinen erweist es sich als vorteilhaft, die vorstehend genannten C_3 - bis C_8 - α -Monoolefine direkt in den Gasphasen-

wirbelschichtreaktor einzuleiten. Des weiteren ist es für das erfindungsgemäße Verfahren von Vorteil, den geträgerten Chromkatalysator direkt in das durchmischte Schüttgutbett aus kleinteiligem Polymerisat einzubringen. Hierbei erweist es sich als besonders vorteilhaft, den Katalysator gemäß dem in der DE-A-35 44 915 beschriebenen Verfahren portionsweise mit Stickstoff oder Argon direkt in das Schüttgutbett zu dosieren.

Um das Mitreißen von kleinteiligem Polymerisat aus der Polymerisationszone in das Kreisgassystem zu vermeiden, weist der für das erfindungsgemäße Verfahren verwendete Gasphasenwirbelschichtreaktor an seinem oberen Ende eine Beruhigungszone mit erweitertem Durchmesser auf, welche die Kreisgasgeschwindigkeit reduziert. Im allgemeinen empfiehlt es sich, die Kreisgasgeschwindigkeit in dieser Beruhigungszone auf ein Drittel bis ein Sechstel der Kreisgasgeschwindigkeit in der Polymerisationszone zu verringern.

Das im Kreis geführte Reaktorgas wird nach seinem Austritt aus dem Gasphasenwirbelschichtreaktor einem Kreisgasverdichter und einem Kreisgaskühler zugeführt. Hiernach wird das gekühlte und verdichtete Kreisgas über einen üblichen und bekannten Gasverteilerboden wieder in das durchmischte Schüttgutbett des Gasphasenwirbelschichtreaktors eingeleitet. Hierdurch resultiert eine weitestgehend homogene Gasphasenverteilung, welche eine gute Durchmischung des Schüttgutbetts gewährleistet.

Auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bestimmen die Verhältnisse der Ausgangsprodukte, insbesondere aber das Verhältnis von Ethylen zu C₃- bis C₈- α -Monolefinen die Dichte d der resultierenden Copolymerisate.

Des weiteren bestimmt die Menge des zudosierten Katalysators den Produktausstoß des Gasphasenwirbelschichtreaktors. Dessen Kapazität wird bekanntermaßen durch die Kühlkapazität des im Kreis geführten Reaktorgases begrenzt. Diese Kühlkapazität richtet sich zum einen nach dem Druck, unter dem das Reaktorgas steht bzw. bei dem die (Co) Polymerisation durchgeführt wird. Hier empfiehlt es sich im allgemeinen bei Drücken von 1 bis 100, vorzugsweise 10 bis 80 und insbesondere 15 bis 50 bar zu arbeiten. Außerdem richtet sich die Kühlkapazität nach der Temperatur, bei welcher die (Co) Polymerisation in dem durchmischten Schüttgutbett aus kleinteiligem Polymerisat durchgeführt wird. Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es vorteilhaft, bei Temperaturen von 30 bis 125°C zu arbeiten, wobei als Ober- bzw. Untergrenze die angegebenen Tempe-

ratur/Dichte-Korrelationen zu beachten sind.

Als besonders bevorzugt hat sich ein Verfahren erwiesen, wobei
5 die Temperatur in Abhängigkeit von der Dichte so gewählt wird,
daß die untere Umhüllende der Temperatur/Dichte-Funktion durch
die Gleichung II'

$$10 \quad T_N = 175 + \frac{7,3d'}{0,837 - d'} \quad (II')$$

gegeben ist.

15 Neben der Temperatur hat auch der Anteil von Inertgasen wie
Stickstoff oder Kohlenwasserstoffen Einfluß auf die Gefahr des
Auftretens von Verklebungen und Ablagerungen. Hohe Inertgasan-
teile verringern die Ablagerungsgefahr, zugleich jedoch auch die
Raum-Zeit-Ausbeute, so daß das Verfahren unwirtschaftlich werden
20 kann. Nach den erfindungsgemäßen Verfahren beträgt der Inertga-
santeil vorzugsweise 25 bis 55 Vol.-%, besonders bevorzugt 35 bis
50 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Reaktionsgases.

Das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren gebildete (Co)Polymerisat
25 kann in üblicher und bekannter Weise aus dem Gasphasenwirbel-
schichtreaktor ausgeschleust werden. Aufgrund der besonderen Vor-
teile des erfindungsgemäßen Verfahrens und der hiermit herge-
stellten Produkte kann dieses Ausschleusen durch einfaches Öffnen
eines Kugelhahns in einer Austragsleitung zu einem Entspannungs-
30 behälter erfolgen. Hierbei wird der Druck im Entspannungsbehälter
möglichst niedrig gehalten, um auch größere Förderstrecken ver-
wenden zu können und um die (Co)Polymerisate bereits beim Aus-
schleusen von adsorbierten Flüssigkeiten wie Restmonomeren zu be-
freien. Im Entspannungsbehälter können dann die (Co)Polymerisate
35 beispielsweise durch Spülen mit Ethylen weiter gereinigt werden.
Die hierbei desorbierten Restmonomere und das zur Spülung zuge-
führte Ethylen können einer üblichen und bekannten Kondensations-
stufe zugeführt werden, worin sie - vorteilhafterweise bei Nor-
maldruck und tieferen Temperaturen - wieder voneinander getrennt
40 werden. Im allgemeinen werden die flüssigen Restmonomere dem
Schüttgutbett wieder direkt zugeführt. Das zur Spülung verwendete
Ethylen und andere gegebenenfalls noch vorhandene Gase können da-
gegen in einem üblichen und bekannten Rückgasverdichter verdich-
tet und dem im Kreis geführten Reaktorgas wieder hinzugegeben
45 werden.

Die in dem Entspannungsbehälter befindlichen (Co) Polymerisate können in einen Desodorier- oder Desaktivierbehälter weitergefördert werden, worin sie einer üblichen und bekannten Stickstoff und/oder Wasserdampfbehandlung unterzogen werden können.

- 5 Neben der Reaktionsführung stellt der Katalysator einen weiteren wesentlichen Einflußfaktor auf die Polymeriseigenschaften dar. Im allgemeinen können alle geträgerten Chromkatalysatoren in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Viele solcher
- 10 Chromkatalysatoren, auch Phillipskatalysatoren genannt, sind seit langem bekannt.

- Als Trägermaterialien eignen sich besonders anorganische Verbindungen, insbesondere poröse Oxide wie SiO_2 , Al_2O_3 , MgO ,
- 15 ZrO_2 , B_2O_3 , CaO , ZnO oder Mischungen dieser Oxide. Die Trägermaterialien weisen vorzugsweise einen Teilchendurchmesser zwischen 1 und 300 μm , insbesondere von 30 bis 70 μm auf. Besonders bevorzugte Träger sind beispielsweise Kieselgele und Alumosilikate, bevorzugt solche der Formel $\text{SiO}_2 \cdot a \text{Al}_2\text{O}_3$, worin a für
- 20 eine Zahl im Bereich von 0 bis 2 steht, vorzugsweise 0 bis 0,5; dies sind also Alumosilikate oder Siliciumdioxid. Derartige Produkte sind im Handel erhältlich, z.B. Silica Gel 332 der Fa. Grace.

- 25 Bevorzugte Katalysatoren basieren auf einem Trägermaterial mit einem Porenvolumen von 1,0 bis 3,0, vorzugsweise von 1,6 - 2,2, besonders bevorzugt von 1,7 - 1,9 ml/g und einer BET-Oberfläche von 200 bis 500, besonders bevorzugt von 300 bis 400 m^2/g .

- 30 Die Dotierung des Katalysatorträgers mit der chromhaltigen Aktivkomponente erfolgt vorzugsweise aus einer Lösung oder bei flüchtigen Verbindungen aus der Gasphase. Geeignete Chromverbindungen sind Chrom(VI)oxid, Chromsalze, wie z.B. Chrom(III)nitrat, Chrom(III)acetat, Komplexverbindungen, wie Chrom(III)acetyl-
- 35 acetonat oder Chromhexacarbonyl, oder auch metallorganische Verbindungen des Chroms, wie Bis(cyclopentadienyl)chrom(II), organische Chrom(VI)säureester oder Bis(aren)chrom(0). Vorzugsweise wird Cr(III)nitrat verwendet.

- 40 Zur Beladung des Trägers verfährt man im allgemeinen so, daß man das Trägermaterial in einem Lösungsmittel mit einer Chromverbindung in Kontakt bringt, das Lösungsmittel entfernt und den Katalysator bei einer Temperatur von 400 bis 1100°C calciniert. Das Trägermaterial kann dazu in einem Lösungsmittel oder auch in
- 45 einer Lösung der Chromverbindung suspendiert werden.

Außer mit der chromhaltigen Aktivkomponente kann das Trägersystem noch mit weiteren Dotierstoffen beladen werden. Als solche Dotierstoffe kommen z.B. Verbindungen des Bors, des Fluors, des Aluminiums, des Siliciums, des Phosphors und des Titans in Betracht. Diese Dotierstoffe werden vorzugsweise gemeinsam mit den Chromverbindungen auf den Träger aufgebracht, können jedoch auch in einem getrennten Schritt vor oder nach der Chrombeladung auf den Träger aufgebracht werden.

10 Als Lösungsmittel für die Trägerdotierung eignen sich beispielsweise Wasser, Alkohole, Ketone, Ether, Ester und Kohlenwasserstoffe, besonders geeignet ist Methanol.

Die Konzentration der Dotierlösung beträgt im allgemeinen
15 0,1 - 200 g Chromverbindung/l Lösungsmittel, bevorzugt
1 - 50 g/l.

Das Gewichtsverhältnis der Chromverbindungen zum Träger während der Beladung beträgt im allgemeinen von 0,001 : 1 bis 200 : 1,
20 vorzugsweise von 0,005 : 1 bis 100 : 1.

Eine Ausführungsform des Verfahrens sieht vor, daß der Chromkatalysator in einer Weise hergestellt wird, daß man der inaktiven Katalysatorvorstufe geringe Mengen MgO und/oder ZnO zusetzt und anschließend dieses Gemisch in üblicher Weise aktiviert.
25 Durch diese Maßnahme lassen sich die elektrostatischen Eigenschaften des Katalysators verbessern.

Zur Aktivierung wird die trockene Katalysatorvorstufe beispielsweise in einem Wirbelschichtreaktor in einer oxidierenden, sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 400 und 1100°C calciniert. Die Abkühlung erfolgt vorzugsweise unter einer Inertgasatmosphäre, um die Adsorption von Sauerstoff auszuschließen. Diese Calciniierung läßt sich auch in Gegenwart von Fluorverbindungen wie z.B. Ammoniumhexafluorosilikat ausführen, wodurch die Katalysatoroberfläche mit Fluoratomen modifiziert wird.
35

Die Calciniierung der Vorstufe erfolgt vorzugsweise in einer Gasphasenwirbelschicht. Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird
40 zunächst mit reinem Inertgas (bevorzugt Stickstoff) auf 200 - 400°C (bevorzugt 250 - 350°C) unter Wirbeln aufgeheizt, anschließend wird auf Luft umgestellt und bis zur gewünschten Endtemperatur aufgeheizt. Bei der Endtemperatur wird 2 - 20, vorzugsweise 5 - 15 Stunden gehalten, anschließend wieder auf Inertgas umge-
45 stellt und abgekühlt.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man einen geträgerten Chromkatalysator ein; der bei einer Temperatur von 600 - 800°C, besonders bevorzugt zwischen 650 und 750°C aktiviert wurde.

- 5 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Ethylen-homo- und -copolymerisate weisen z.T. bemerkenswerte Eigenschaften auf. Diese Eigenschaften sind besonders auffällig bei Ethylencopolymerisaten mit einer Dichte von 0,930 bis 0,945, wes-
- 10 halb diese Ethylencopolymerisate bevorzugt sind. Besonders bevorzugt sind Ethylencopolymerisate mit einer Dichte zwischen 0,935 und 0,940. Der besonders bevorzugte Polymerisationstemperaturbereich für Ethylencopolymere dieses Dichtebereiches liegt zwischen 110 und 113°C.
- 15 Die Feinabstimmung von Polymerisationstemperatur und Katalysator, und hierbei wiederum besonders von Porenvolumen des Trägers und Aktivierungstemperatur, erlaubt auch bei gegebenen Comonomerenanteil und damit gegebener Dichte die Herstellung von Produkten
- 20 mit unterschiedlichen Schmelzflußindices (MFI) und Schmelzflußraten (MFR). Für die Herstellung von Folien haben sich besonders solche Copolymerisate als vorteilhaft erwiesen, die eine Schmelzflußrate von 8 bis 16, vorzugsweise von 10 bis 14 (gemessen nach ISO 1133; 21,6/190°C) aufweisen.
- 25 Die erfindungsgemäß hergestellten Ethylencopolymerisate, insbesondere diejenigen mit den hier genannten bevorzugten Merkmalen, eignen sich hervorragend zur Verwendung bei der Herstellung von Folien. Die Herstellung der Folien kann dabei in bekannter
- 30 Weise erfolgen, insbesondere durch Blasformverfahren. Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Polymerisate für Blasfilmtechniken. Die Copolymere lassen sich dabei mit großer Abzugsgeschwindigkeit verarbeiten, ohne Abrißproblem zu zeigen. Durch
- 35 die ausgezeichnete Verarbeitbarkeit lassen sich unter sonst gleichen Rahmenbedingungen Folien mit geringerer Dicke herstellen, als dies mit herkömmlichen Copolymerisaten gleicher Dichte und gleichen MFI's möglich ist.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung:

40

Beispiele:

Beispiel 1

- 45 Herstellung eines geträgerten Chromkatalysators:
Als Träger wurde ein granulärer SiO₂-Träger mit einer BET-Oberfläche von 320 m²/g und einem Porenvolumen von 1,75 ml/g verwendet.

Ein derartiger Träger ist beispielsweise von Fa. Grace unter der Bezeichnung Sylopol 332 kommerziell erhältlich.

100 kg des Trägers wurden mit 141 l einer Lösung von $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in Methanol (11,3 g/l) versetzt, und nach 1 Stunde wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Die so erhaltene Vorstufe enthielt 0,2 Gew.-% Chrom

Die Vorstufe wurde in einer Gasphasenwirbelschicht calciniert. Hierbei wurde zunächst mit reinem Stickstoff auf 300°C unter Wirbeln aufgeheizt, anschließend wurde auf Luft umgestellt und bis zur gewünschten Endtemperatur von 700°C aufgeheizt. Bei der Endtemperatur wurde 10 Stunden gehalten, anschließend wieder auf Stickstoff umgestellt und abgekühlt.

15

Beispiel 2

Gasphasenpolymerisation

20 Die Polymerisation wurde in einem Wirbelschichtreaktor von 0,5 m Durchmesser durchgeführt. Die Reaktionstemperatur betrug 110,4 - 112,5°C, der Druck im Reaktor 21 bar. Das Reaktorgas hatte folgende Zusammensetzung: 56 Vol.-%, Ethylen 0,23 Vol.-% 1-Hexen, 2 Vol.-% Hexan und 41,77 Vol.-% Stickstoff. Als Katalysator

25 diente der Katalysator gemäß Beispiel 1.

Beispiel 3

Herstellung der Folien

30 Zum Vergleich mit herkömmlich hergestellten Copolymeren wurden parallel zu einem erfindungsgemäßen Copolymer zwei verbreitete Marktprodukte unter gleichen Bedingungen verarbeitet. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Eigenschaften der

35 eingesetzten Polymerisate:

Tabelle 1: Eigenschaften der Copolymere

Produkt	Dichte [kg/m^3]	MFI	MFR
40 Polymerisat nach Beispiel 2	0,937	0,15	12,5
Vergleichsprodukt 1	0,939	0,17	19
Vergleichsprodukt 2	0,934	0,15	14,5

45 Die Folienherstellung erfolgte auf einer Folienblasmaschine der Fa. Windmüller und Hölscher unter folgenden Einstellungen: Düsendurchmesser 100 mm, Düsenpalt 1,2 mm, Massentemperatur 225°C,

Massedruck 390 bar, Aufblasverhältnis 1:4, Halslänge 900 mm, Foliendicke 20 μm . Der Polymerisatdurchsatz betrug 50 kg/Stunde.

Das erfindungsgemäße Polymerisat zeigte unter den gewählten Blas-
5 filmbedingungen im Gegensatz zu den marktüblichen Vergleichsprodukten keinerlei Abrisse. Es ließ sich mit höheren Abzugsge-
schwindigkeiten verarbeiten. Dabei konnten Folien geringerer
Dicke erhalten werden. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse
der Folienherstellung:

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 2: Vergleich von Ausziehbarkeit und Verarbeitbarkeit

Nr	Produkt	Aufblasverhältnis	Ausstoß [kg/h]	Abzugsgeschw. [m/min]	Foliendicke [μ m]	Ergebniss
1	*	1:5	50	108	5	kein Abriß
2	*	1:5	30	108	3	kein Abriß
3	*	1:3	50	108	9	kein Abriß
4	**	1:5	50	80	7	Abriß
5	**	1:3	50	90	-	Abriß wegen Pumpen
6	***	1:5	50	75	7	Abriß
7	***	1:3	50	80	-	Abriß wegen Pumpen

* Polymerisat nach Beispiel 2

** Vergleichsprodukt 1

*** Vergleichsprodukt 2

Patentansprüche

1. Kontinuierliches Gasphasenwirbelschichtverfahren zur Herstellung von Ethylenhomopolymerisaten und -copolymerisaten einer Dichte d von 0,87 bis 0,97 g/cm³, bei welchem man Ethylen oder Gemische aus Ethylen und C₃- bis C₈- α -Monoolefinen in der Polymerisationszone eines Gasphasenwirbelschichtreaktors bei Drücken von 1 bis 100 bar und Temperaturen von 30 bis 125°C in der Gasphase in einem durchmischten Schüttgutbett aus kleinteiligem Polymerisat in Anwesenheit eines geträgerten Chromkatalysators (co)polymerisiert, die hierbei entstehende Polymerisationswärme durch Kühlung des im Kreis geführten Reaktorgases abführt und das resultierende (Co)Polymerisat aus dem Gasphasenwirbelschichtreaktor ausschleust, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung eines (Co)Polymerisats einer vorgewählten Dichte d die (Co)Polymerisation bei einer Temperatur durchführt, welche in einem Bereich liegt, der von einer oberen Umhüllenden der Gleichung I

$$T_H = 171 + \frac{6d'}{0,84 - d'} \quad (I)$$

- und einer unteren Umhüllenden der Gleichung II

$$T_N = 173 + \frac{7,3d'}{0,837 - d'} \quad (II),$$

- worin die Variablen die folgende Bedeutung haben:

- T_H höchste Reaktionstemperatur in °C;
 T_N niedrigste Reaktionstemperatur in °C;
 d' Zahlenwert der Dichte d des herzustellenden (Co)Polymerisats;

begrenzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die untere Umhüllende der Temperatur/Dichte-Funktion durch die Gleichung II'

14

$$T_N = 175 + \frac{7,3d'}{0,837 - d'} \quad (II')$$

5 gegeben ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man einen geträgerten Chromkatalysator einsetzt, der bei einer Temperatur zwischen 600 und 800°C aktiviert wurde.
- 10 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man einen geträgerten Chromkatalysator mit einem mittleren Porenvolumen von 1,0 bis 3,0 ml/g einsetzt.
- 15 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Ethylen mit 1-Hexen copolymerisiert.
6. Ethylenhomo- und copolymerisate, erhältlich nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5.
- 20 7. Ethylencopolymerisate nach Anspruch 6 mit einer Dichte von 0,930 bis 0,945.
8. Ethylencopolymerisate nach den Ansprüchen 6 oder 7 mit einer Schmelzflußrate MFR von 8 bis 16, gemessen nach ISO 1133.
- 25 9. Verwendung von Ethylencopolymerisaten gemäß den Ansprüchen 6 bis 8 zur Herstellung von Folien.
- 30 10. Folien, hergestellt unter Verwendung von Ethylencopolymerisaten gemäß Anspruch 9.

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 98/07638

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F2/34 C08F10/02 C08F4/24 C08F4/02 C08J5/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 175 532 A (BP CHEM INT LTD) 26 March 1986 cited in the application see page 6, line 18 - page 7, line 2 see page 7, line 34 - page 10, line 31; example 2 ---	1-5
X	EP 0 571 826 A (BASF AG) 1 December 1993 cited in the application see the whole document ---	1-10
X	EP 0 174 507 A (PHILLIPS PETROLEUM CO) 19 March 1986 see page 13, line 5 Beispiel VI, Runs 23,24,26 see examples II,VII,XI --- -/--	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 March 1999

Date of mailing of the international search report

01/04/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kaumann, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application

PCT/EP 98/07038

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 648 439 A (BERGMEISTER JOSEPH J ET AL) 15 July 1997 see tables 3,5 Run 302, Run 505 see column 7, line 36 see column 1, line 15 - line 21 ---	6-10
X	US 5 137 994 A (GOODE MARK G ET AL) 11 August 1992 see column 4, line 27 - line 45; claims; example 3; table ---	6-8 1-5
A	WO 95 33778 A (GRACE W R & CO) 14 December 1995 see the whole document ---	1-10
P,X	EP 0 849 293 A (FINA RESEARCH) 24 June 1998 see page 2, line 20; example 5 -----	6-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/07638

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0175532	A	26-03-1986	FR 2570381 A	21-03-1986
			AT 50451 T	15-03-1990
			AU 581022 B	09-02-1989
			AU 4737785 A	27-03-1986
			CA 1265893 A	13-02-1990
			CS 9104016 A	17-06-1992
			FI 853559 A,B,	18-03-1986
			IN 166651 A	30-06-1990
			JP 2048263 C	25-04-1996
			JP 7084500 B	13-09-1995
			JP 61106610 A	24-05-1986
			PT 81133 B	20-10-1987
			US RE35346 E	01-10-1996
			US RE35324 E	03-09-1996
			US 5165998 A	24-11-1992
			US 4910271 A	20-03-1990
EP 0571826	A	01-12-1993	DE 4217171 A	25-11-1993
			DE 59305514 D	03-04-1997
			ES 2097941 T	16-04-1997
			JP 6032810 A	08-02-1994
EP 0174507	A	19-03-1986	US 4668808 A	26-05-1987
			US 4587227 A	06-05-1986
			CA 1235425 A	19-04-1988
			CA 1231798 A	19-01-1988
			JP 61057606 A	24-03-1986
			MX 206274 A	01-12-1993
			US 4665263 A	12-05-1987
US 5648439	A	15-07-1997	US 5624877 A	29-04-1997
US 5137994	A	11-08-1992	NONE	
WO 9533778	A	14-12-1995	AU 2436695 A	04-01-1996
			EP 0788519 A	13-08-1997
			ZA 9504109 A	19-01-1996
EP 0849293	A	24-06-1998	WO 9828349 A	02-07-1998

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Akten
PCT/EP 98/07658

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08F2/34 C08F10/02 C08F4/24 C08F4/02 C08J5/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08F C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 175 532 A (BP CHEM INT LTD) 26. März 1986 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 6, Zeile 18 - Seite 7, Zeile 2 siehe Seite 7, Zeile 34 - Seite 10, Zeile 31; Beispiel 2 ---	1-5
X	EP 0 571 826 A (BASF AG) 1. Dezember 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-10
X	EP 0 174 507 A (PHILLIPS PETROLEUM CO) 19. März 1986 siehe Seite 13, Zeile 5 Beispiel VI, Runs 23,24,26 siehe Beispiele II,VII,,XI ---	1-10
-/--		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. März 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01/04/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kaumann, E

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 648 439 A (BERGMEISTER JOSEPH J ET AL) 15. Juli 1997 siehe Tabellen 3,5 Run 302, Run 505 siehe Spalte 7, Zeile 36 siehe Spalte 1, Zeile 15 - Zeile 21 ---	6-10
X	US 5 137 994 A (GOODE MARK G ET AL) 11. August 1992 siehe Spalte 4, Zeile 27 - Zeile 45; Ansprüche; Beispiel 3; Tabelle ---	6-8
A	WO 95 33778 A (GRACE W R & CO) 14. Dezember 1995 siehe das ganze Dokument ---	1-5
A	EP 0 849 293 A (FINA RESEARCH) 24. Juni 1998 siehe Seite 2, Zeile 20; Beispiel 5 -----	1-10
P,X		6-10

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Akten

PCT/EP 98/07638

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0175532 A	26-03-1986	FR 2570381 A	21-03-1986
		AT 50451 T	15-03-1990
		AU 581022 B	09-02-1989
		AU 4737785 A	27-03-1986
		CA 1265893 A	13-02-1990
		CS 9104016 A	17-06-1992
		FI 853559 A,B,	18-03-1986
		IN 166651 A	30-06-1990
		JP 2048263 C	25-04-1996
		JP 7084500 B	13-09-1995
		JP 61106610 A	24-05-1986
		PT 81133 B	20-10-1987
		US RE35346 E	01-10-1996
		US RE35324 E	03-09-1996
		US 5165998 A	24-11-1992
		US 4910271 A	20-03-1990
EP 0571826 A	01-12-1993	DE 4217171 A	25-11-1993
		DE 59305514 D	03-04-1997
		ES 2097941 T	16-04-1997
		JP 6032810 A	08-02-1994
EP 0174507 A	19-03-1986	US 4668808 A	26-05-1987
		US 4587227 A	06-05-1986
		CA 1235425 A	19-04-1988
		CA 1231798 A	19-01-1988
		JP 61057606 A	24-03-1986
		MX 206274 A	01-12-1993
		US 4665263 A	12-05-1987
US 5648439 A	15-07-1997	US 5624877 A	29-04-1997
US 5137994 A	11-08-1992	KEINE	
WO 9533778 A	14-12-1995	AU 2436695 A	04-01-1996
		EP 0788519 A	13-08-1997
		ZA 9504109 A	19-01-1996
EP 0849293 A	24-06-1998	WO 9828349 A	02-07-1998